

Ni-MH電池用負極の複素インピーダンス解析

森下真也

Electrochemical Impedance Analysis of Negative Electrodes of Ni-MH Batteries

Shinya Morishita

要 旨

Ni-MH電池で用いられるペースト式負極（集電体：金属板）の複素インピーダンス解析を行った。充放電サイクル試験中の電池内部の電解液抵抗，負極活物質間の接触抵抗，腐食生成物によるインピーダンス，電解液／活物質間の電荷移動抵抗と電気2重層容量ならびに活物質内の水素拡散の関係したワールブルグインピーダンスに関する情報を電池を解体することなく求めることができた。

また，電極の多孔性がペースト式電極のインピーダンスを解釈する上で非常に重要なことを明らかにした。

本解析法を実電池の負極に適用し，活物質内部から表面の反応活性点への水素拡散を阻害している要因を明らかにして放電特性を大きく向上させることができた。

Abstract

Electrochemical impedance method was applied to pasted-type negative electrodes (current collector: metal core sheet) of Ni-MH batteries. The following information was obtained during a charge-discharge cycle test without disassembling the batteries; 1) the solution resistance, 2) the contact resistance between particles of the active material, 3) the impedance of the corrosion product, 4) the charge transfer resistance and capacitance of the electric double layer at the interface between the electrolyte and the active material, 5) Warburg impedance caused by hydrogen diffusion in

the active material. It was also revealed that the property of porous electrode was very important to analyze impedance spectra measured by the pasted-type electrodes.

The factor impeding hydrogen diffusion from the inside of the active material to the surface reaction sites was clarified by analyzing the impedance components of the negative electrodes. Discharge characteristics were largely improved by the electrochemical impedance method.

キーワード

Ni-MH電池，複素インピーダンス解析，ペースト式負極，多孔性電極

1. はじめに

水酸化ニッケルを正極活物質，水素吸蔵合金 (MH) を負極活物質とするNi-MH電池は，体積エネルギー密度ならびに出力密度が高いことから，小型電子機器や電気自動車用の電源として広く使用されている^{1, 2)}。この電池は環境適合性が良好でこれまで使用されてきたNi-Cd電池と代替可能なことから，更なる用途拡大を目指した電池の高性能化が進められている。従来，電池性能の改善のため，電池特性とその電池を解体調査した結果とをつき合わせ，電池性能を支配している要因が何かを推定する方法がとられてきた。しかし，電池開発をより効率的に行うには，充放電試験中の電池内部の現象をとらえ，何が問題かを電池を解体することなく的確に把握する方法が必要となる。複素インピーダンス法はそのような*in-situ* (その場) 計測が可能な手法とされており，Ni-MH電池の負極に適用した結果もいくつか報告されている^{3, 4)}。しかし，それらは，電極構造が実際のNi-MH電池の負極とは大きく異なるモデル電極での結果である。しかも，研究者によってインピーダンスを構成する各成分の解釈が異なることから，複素インピーダンス法はNi-MH電池の負極に対する汎用的な解析手法とは言い難い。

本研究では，現在，実電池で用いられているペースト式負極 (集電体：金属板) に複素インピーダンス法を適用し，各インピーダンス成分が何を意味しているかを明らかにするとともに，その情報をもとにして負極特性の向上を試みた。

2. 実験

水素吸蔵合金を構成する各元素 (高純度化学研究所，純度：3N) の所定量を秤量し，プラズマボタン溶解炉にて合金インゴット ($MmNi_{3.8}Co_{0.7}Al_{0.3}Mn_{0.2}$) を作製した。この合金インゴットを機械的に粉碎後，分級して $75\mu m$ 以下の合金粉末とした。なお，Mmはミッシュメタル (La, Ce, Nd, Prの混合物) を示す。

得られた合金粉末と合金の活性化を促進するためのNi粉末 (添加量：5質量%) とを機械的に混合後，2質量%のメチルセルロース水溶液を加えて

活物質ペーストとした。市販のNi-MH電池により近い状態で複素インピーダンス解析を行うため，Ni板 ($30mm \times 40mm, t = 0.1mm$) を集電体としてその両面に活物質ペーストを均一に塗布し，乾燥のため恒温槽 ($80^\circ C$) にて30分間保持後，約 $100MPa$ で加圧成形した。このペースト式負極は，Fig. 1-aに示すように活物質粒子間に空隙の有る多孔性電極である。活物質粒子間の接触の影響を明らかにするため，活物質層の厚さ (L) の異なる負極を作製した。正極には，3元 (Ni, Co, Zn) 系の水酸化ニッケル極を使用した。正極の容量は1枚当たり約 $1200mAh$ で，2枚の正極間にセパレーターを介して負極を挟み，更に両側面からアクリル板で圧迫して負極容量規制のNi-MH電池を作製した (Fig. 1-b)。負極電位を正確に計測するには，参

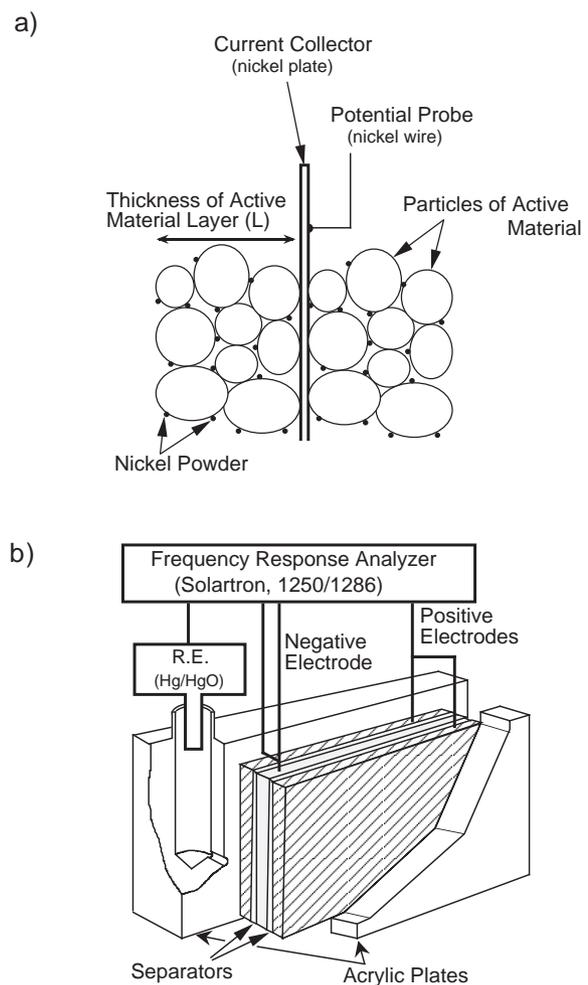


Fig. 1 a) Schematic illustration of pasted-type negative electrode (cross-section), b) Experimental setup.

照電極（酸化水銀電極）を負極に近付ける必要がある。そこで、使用するアクリル板には図に示すような加工を施し、参照電極に接続したキャピラリーの先端を負極側面に近接させた状態で実験できるようにした。また、通電によるIR損失を小さくするため、負極の電位プローブ（Ni線）を活物質層近傍の集電体に接続した。

作製した電池を5M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) のKOHと1MのLiOHからなる電解液に浸漬し、0.2C (1C = 負極容量を1時間で放電する電流値) で6時間充電、30分の休止後、0.2Cで正極・負極間の電圧が0.8Vとなるまで放電する条件で充放電試験を行った。所定のサイクルにおいて充電あるいは放電終了後1時間ほど静置し、負極電位がほぼ一定(E_0)となった時点でインピーダンスアナライザー（Solartron社、1250/1286）を用いて負極電位を高周波数側（64kHz）から低周波数側（0.01Hz）にかけて E_0 を中心に5mV振動させ、同期した電流変化から負極のインピーダンスを求めた。これらの電気化学的な測定は、20°Cの恒温槽内で行った。

3. 結果および考察

3.1 インピーダンススペクトル

測定された負極のインピーダンスを複素平面上に図示（Cole-Coleプロット）した結果をFig. 2に示す。負極のインピーダンスは、高周波数側から充電・放電状態にかかわらず大きさの変わらな

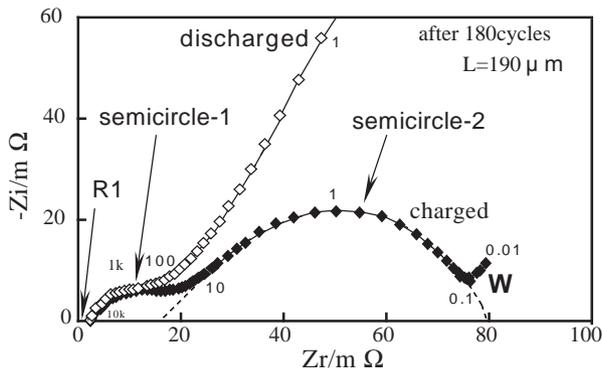


Fig. 2 Impedance spectra of negative electrode. Numbers in the plots are measuring frequencies.

い抵抗成分(R_1)と小さな円弧（円弧-1），放電末期に大きくなる円弧（円弧-2）ならびに右上がり約45°の直線部分(W)から構成されていた。なお、図中の数字はインピーダンスの測定周波数で、いずれの負極においてもほとんど同一の周波数域で $R_1 \sim W$ の各部分が測定された。このインピーダンススペクトルと対応する等価回路をFig. 3に示す。以下、インピーダンスを構成する各成分が負極作製上のどのような要素、あるいはどのような電気化学的な現象と対応しているかについて考察する。

3.1.1 R_1

R_1 はインピーダンスの実部のみであることから、電子および電解質イオンの関与した抵抗成分である。後述するが、このような高周波数領域では充放電反応が活物質層の表層部のみで起きることから、イオン電流は活物質層内部にほとんど入らない。そのため、電子電導の関与した抵抗としては活物質粒子間の接触抵抗、活物質粒子と集電体との接触抵抗ならびに集電体内の抵抗が、イオン電導の関与した抵抗としてはセパレータ内の電解液の液抵抗が考えられる。活物質層の厚さ(L)と R_1 との関係を見てみると、Fig. 4に示すように R_1 はLに比例する成分(R_{1a})とLに関係なく常に一定の値となる成分(R_{1b})とから構成されていた。また、この電池で正極と負極との間に挟むセパレータの枚数を増やすと、 R_1 の値はセパレータ1枚当たり約0.8mΩ増加した。この値は、Fig. 3における切片の値とほぼ同じであった。これらの結果より、 R_{1a} は活物質間の接触抵抗を、 R_{1b} については活物質粒子と集電体との接触抵抗ならびに集電体内の抵抗値が非常に小さいため、ほぼセパレータ内の電解液抵抗を示すと推定した。

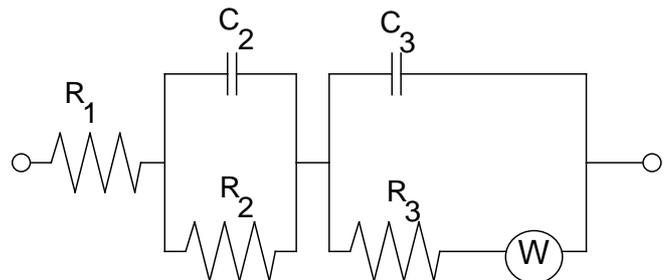


Fig. 3 Equivalent circuit for the observed spectra.

これまで R_1 はセパレータ内の電解液抵抗のみと解釈されていた^{3,4)}が、今回、初めて活物質間の接触抵抗も含まれていることが明らかとなった。

3.1.2 円弧-1

円弧-1の形状は、充電・放電状態によって変わらなかったが、充放電サイクル試験の進行とともに次第に大きくなる傾向が見られた。充放電を430サイクル行った後の負極のインピーダンススペクトル(セパレータ交換前/後)ならびにこの電池から回収したセパレータと新品のセパレータのSEM写真をFig. 5に示す。Fig. 2(180サイクル後)と比較して充放電サイクルの進行に伴って円弧-1が大きくなるとともに、インピーダンススペクトル自体も右側にシフトすることがわかる。この電池でセパレータを新品と交換すると円弧-1はほとんど見られなくなり、インピーダンススペクトルは左側にシフトした。つまり、充放電サイクルの進行に伴う R_1 , R_2 および C_2 の増加原因がセパレータ内に生じていたことになる。分析の結果、セパレータ内に見られる物質はサブミクロンオーダーの微細なポア(ポア容積 30%)⁵⁾を有するニッケル、コバルト、マンガン等の水酸化物であり、負極活物質(水素吸蔵合金)からの溶出成分が析出していた。このような事実から、 R_1 の増加は腐食生成物の堆積によってセパレータ内の液抵抗が増加したためと考えられる。 R_2 , C_2 について

は、セパレータと活物質層との間に生成した腐食生成物のポア内を電解質イオンが壁面と静電的な相互作用を保ちながら移動するために増加したと推定される。

3.1.3 円弧-2

円弧-2については、その形状が充電後と放電後とで大きく異なることから充放電反応の関与したインピーダンス成分と推察される。その場合、インピーダンスの値は反応面積(=活物質/電解液界面の面積)に反比例すると考えられる。Fig. 1-aに示した電極では反応面積が活物質層の厚さ(L)に比例する点に着目し、充電後に測定された円弧-2の実数部(R_3)と $1/L$ との関係を検討した(Fig. 6)。Lが $200\mu\text{m}$ より短い場合には R_3 と $1/L$ との間に予想したような原点を通る直線関係が見られたが、Lが $200\mu\text{m}$ より長くなると R_3 の値はほぼ一定となった(特徴-1)。また、Lの値を変えた一連のインピーダンス測定において、Lが長くなるにつれてFig. 2に見られるように次第に円弧-2の左肩がつぶれる傾向が認められた(特徴-2)。さらに左肩がつぶれた円弧-2についてインピーダンスの実部(Z_r)、虚部($-Z_i$)と負極電位を振動させる周波数(f)との関係を検討したところ、円弧-2の左側の高周波数領域ではFig. 7に示すように $1/\sqrt{\omega}$ に対して Z_r , $-Z_i$ が直線的に変化する一次の関係が

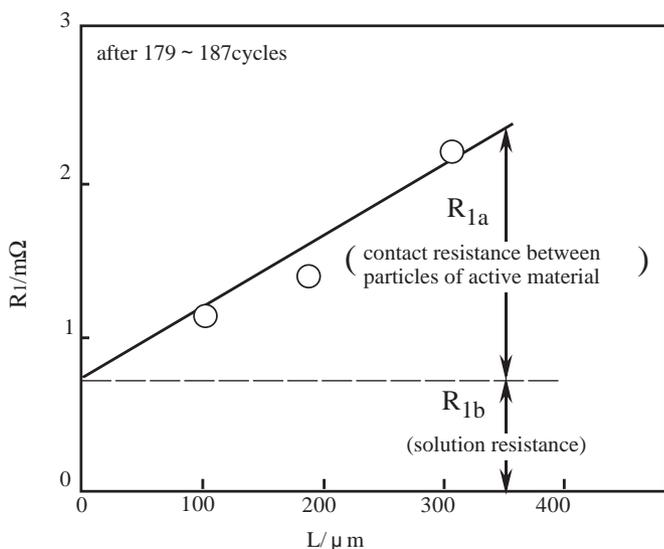


Fig. 4 Plot of R_1 vs. L.

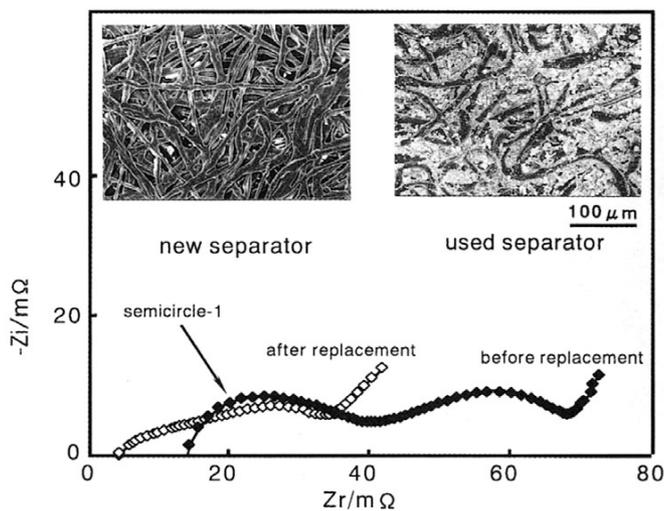


Fig. 5 Change in impedance spectra by replacing separator after 430 cycles and SEM photographs of separators.

見られた (特徴-3)。なお, ω は負極電位を振動させる角速度 ($=2\pi f$) である。

実験的に認められる円弧-2の特徴-1)~3)を説明するため, 実際の電極形状を考慮した多孔性電極モデル^{6,7)}による解析を試みた。このモデルでは, 基本的なインピーダンスは活物質と電解液界面の電荷移動 (反応) 抵抗と電気2重層容量の並列回路から構成されるが, その電荷移動 (充放電) 反応が細孔内を通過したイオン電流によって細孔内壁 (Fig. 9中の模式図参照) で生じると考える。また, イオン電流の侵入深さ(h)が重要で, 多孔性電極の全インピーダンス(Z)は h を用いて以下のように表される。

$$h = (rR_{ct})^{0.5} / (2\rho + 2j\rho\omega C_{dl} R_{ct})^{0.5} \quad (1)$$

$$Z = \rho h \coth(d/h) / (n\pi r^2) \quad (2)$$

ρ : 電解液の比抵抗 ($\Omega \text{ cm}$)

d : 細孔の深さ (cm)

r : 細孔の半径 (cm)

n : 細孔の個数

C_{dl} : 単位面積あたりの電気2重層容量 (F cm^{-2})

R_{ct} : 単位面積あたりの反応抵抗 ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)

これらの式から, 多孔性電極の全インピーダンスに関する以下の三つの知見が得られる。

1) ω が十分に小さい場合, Z は実数成分(R)のみに, h は一定の値 ($h_0 = (rR_{ct}/2\rho)^{0.5}$) になる。 R と $1/d$ との関係を図. 8に示す。 d が h_0 よりも短い場合には R は $1/d$ に比例する。これは, 細孔内壁すべてでインピーダンスが測定されていることを意味して

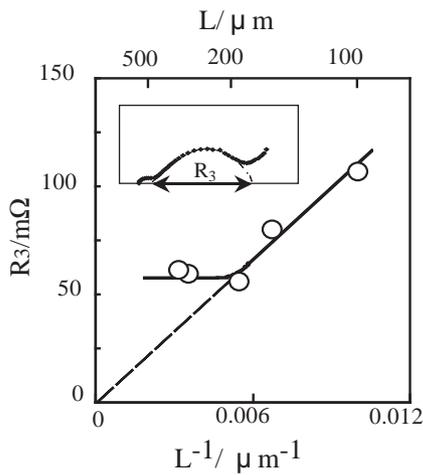


Fig. 6 Plot of R_3 vs. $1/L$.

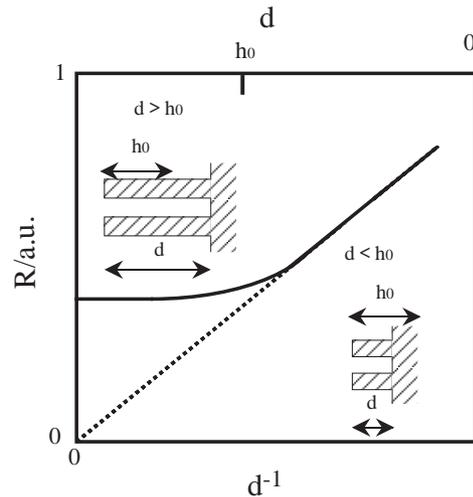


Fig. 8 Plot of R vs. $1/d$.

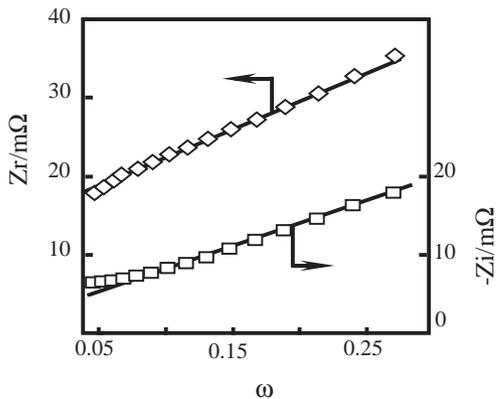


Fig. 7 Plots of Z_r and $-Z_i$ vs. $1/\sqrt{\omega}$.

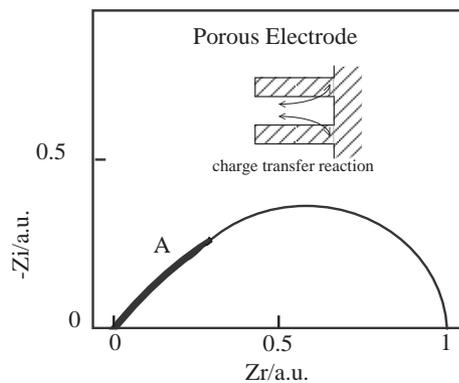


Fig. 9 Impedance spectrum of porous electrode.

いる。一方, d が h_0 よりも長くなるにつれ R の値は一定となる。これは, 細孔が深くても表面から深さ = h_0 までの細孔内面のインピーダンスしか測定されないことを示している。

2) Z の値をCole-Coleプロットすると, d が長くなり多孔性電極としての性質が現れるにつれて左肩のつぶれた円弧となる (Fig. 9)。

3) 測定周波数が高い (Fig. 9のAで示した) 領域において式(2)は以下のように近似され, Z の値は $1/\sqrt{\omega}$ に対して比例する。

$$Z = (\rho/(4n^2\pi^2r^3C_{dl}))^{0.5}(1-j)/\sqrt{\omega} \quad (3)$$

このように多孔性電極モデルから得られる Z に関する知見-1)~3)と実験的に認められた円弧-2の特徴-1)~3)とが良く一致することから, 円弧-2は多孔性電極としての性質を反映した電解液/活物質界面の電荷移動に伴うインピーダンスと判断される^{8,9)}。

なお, 円弧-2の右端の測定周波数はほぼ0.01Hz (Fig. 2参照) であり, Fig. 6はこの周波数においてイオン電流の侵入深さ(h)が約200 μm となることを示している。式(1)を用いて R_1 の得られる高周波数域 (約10kHz) における h の値を計算すると $h = \text{約}0.2\mu\text{m}$ となる。すなわち, このような高周波数域では充放電反応が活物質層の表層部のみで起き, イオン電流は活物質層内にほとんど侵入しない (3.1.1参照)。

Ni-MH電池の負極のようなペースト式電極で測定されるインピーダンスについては, これまで多孔性電極としての性質はほとんど考慮されてこなかった。今回の解析によって, ペースト式電極のインピーダンスを解釈する上で多孔性電極としての性質が非常に重要なことが明らかとなった。

3.1.4 W

この部分は, 0.1Hz以下の非常に低い周波数域で見られることから, 物質拡散の関与したワールブルグインピーダンス^{3,4)}と予想される。その場合, インピーダンス成分は下記の式で表される。

$$Z = \sigma(1-j)/\sqrt{\omega} \quad (4)$$

ただし,

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}AF^2} \left(\frac{1}{\sqrt{D_0C_0}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_R}} \right) \quad (5)$$

R : 気体定数 ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

T : 温度 (K)

A : 活物質の表面積 (cm^2)

F : ファラデー定数 (C mol^{-1})

D_0 : 酸化体の拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C_0 : 酸化体の濃度 (mol cm^{-3})

D_R : 還元体の拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C_R : 還元体の濃度 (mol cm^{-3})

測定されたW部のインピーダンスの値と $1/\sqrt{\omega}$ との関係をFig. 10に示す。 $1/\sqrt{\omega}$ に対して実部(Z_r), 虚部($-Z_i$)とも同じ傾きの直線関係を示しており, 式(4)の関係が成立した。このことよりW部は物質拡散の関与したワールブルグインピーダンスといえる。

3.2 負極特性向上への応用

当初, Ni-MH電池ではNi-Cd電池と同様にカドミウムが添加された正極を使用していたが, 負極の放電容量が急激に低下するため十分なサイクル寿命が得られなかった (Fig. 11-a, 負極-1)。そこで, その原因を明らかにするため複素インピーダンス法にて負極-1内の水素の拡散を解析した。

負極の充放電反応において酸化体 (電解液中の H_2O) ならびに還元体 (活物質内の水素) の拡散定数と濃度はほぼ以下の値である^{10,11)}。

$$D_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_R = 10^{-9} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$C_0 = 4 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$C_R = 9 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$$

そのため, 式(5)は次のように近似できる。

$$\sigma \approx RT/((2D_R)^{0.5}AF^2C_R) \quad (6)$$

活物質層が薄い負極では, 円弧-2の各値と周波

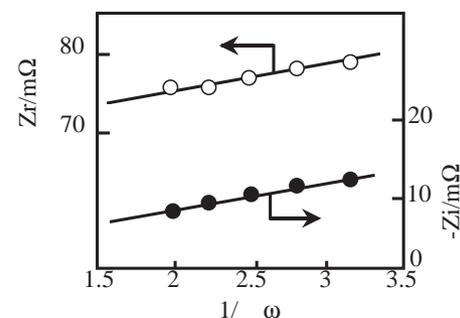


Fig. 10 Plots of Z_r and $-Z_i$ vs. $1/\sqrt{\omega}$.

数との関係を解析することによって活物質の表面積(A)に比例した電気2充層容量 (C , $C=A C_{dl}$) が得られる。充電後の負極では C_R の値をほぼ一定とみなせることから, 式(6)より以下の関係が得られる。

$$D_R \propto \sigma^{-2} C^{-2} \quad (7)$$

負極-1の充放電サイクル数と $\sigma^{-2} C^{-2}$ との関係をFig. 11-bに示す。 $\sigma^{-2} C^{-2}$ の値は充放電サイクルの進行とともに大きく低下しており, 活物質内部から表面の反応活性点への水素拡散が阻害されていることを意味している。この負極断面の元素分布をEPMAにて求めたところ, 本来, 負極に含まれていないカドミウムが活物質の表面から検出された。正極活物質として用いられる水酸化ニッケルには, 充放電サイクルの進行に伴う構造変化 (β 型 γ 型) を防ぐため, コバルト, 亜鉛, カドミウムなどの元素が添加されている。そのため, 負極-1では, 正極から溶出したカドミウムイオンが負極側に移行 (析出) して水素拡散を阻害していると推定された。そこで, カドミウムの代わりに亜鉛を添加した正極を用いて負極の放電容量ならびに $\sigma^{-2} C^{-2}$ とサイクル数との関係を求めた (Fig. 11, 負極-2)。負極-1に比べて負極-2の $\sigma^{-2} C^{-2}$ はほぼ2倍の値を示し, 活物質内部から表面の反応活性点へ水素が拡散しやすくなっていた。これに対応し

て負極-2では充放電サイクル特性が大きく向上した。

4. まとめ

複素インピーダンス法をNi-MH電池のペースト式負極 (集電体: 金属板) に適用し, 電池を解体することなく電池内部および負極の状況を把握できることを示した。得られる情報は, 電解液抵抗, 活物質間の接触抵抗, 腐食生成物によるインピーダンス, 電荷移動抵抗, 電気2重層容量ならびに水素拡散の関係したワールブルグインピーダンスである。また, ペースト式電極のインピーダンススペクトルを解釈する上で電極の多孔性を考慮しなければならないことも明らかにした。

本解析法を用いて, カドミウム含有正極を使用した電池では正極から溶出したカドミウムイオンが負極側に移行 (析出) し, 水素拡散を阻害していることがわかった。対策法としてカドミウムの代わりに亜鉛を添加した正極の使用が有効なことを明らかにし, 負極のサイクル特性を大きく向上させた。

最後に, 本研究を進めるにあたり負極の作製等ご協力頂いた(株)豊田自動織機製作所技術開発研究所の磯貝嘉宏氏, 深作博史氏, 牟田光治氏をはじめとする関係各位に感謝致します。

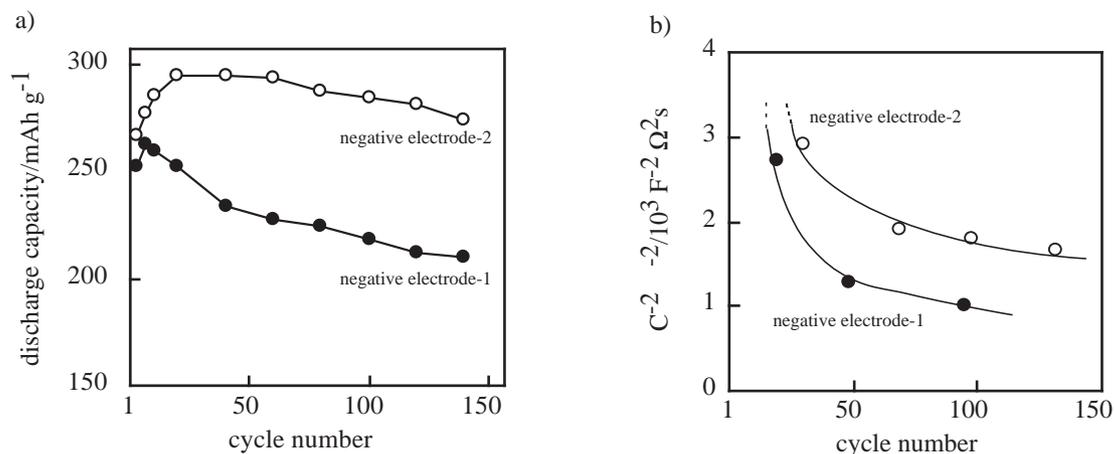


Fig. 11 a) plot of discharge capacity vs. cycle number, b) Plot of $C^{-2} \sigma^{-2}$ vs. cycle number.
Negative electrode-1 : assembled with positive electrodes containing cadmium.
Negative electrode-2 : assembled with positive electrodes containing zinc.

参考文献

- 1) 石川博：化学と工業, 49(1996), 1633
- 2) 松田宏夢, ほか1名：電気化学, 65(1997), 96
- 3) Kuriyama, N., et al. : J. Alloy & Compd., 202(1993), 183
- 4) Zhang, W., et al. : Electrochem. Soc. the 185th Meet., (1994), abstr. No. 593
- 5) 田村英雄監修：水素吸蔵合金, 第3章, (1998), NTS(東京)
- 6) de Levie, R. : Adv. Electrochem. Eng., 6(1967), 329
- 7) Lasia, A., et al. : Electrochem. Soc. the 185th Meet., (1994), abstr. No. 1114
- 8) 森下真也, ほか4名, 第38回電池討論会要旨集, (1997), 325
- 9) Morishita, S., et al. : Electrochem. Soc. the 194th Meet., (1998), abstr. No. 49
- 10) 電気化学協会編：第2章, 電気化学便覧, (1985), 丸善
- 11) 大角泰章：第2章, 水素吸蔵合金, (1993), アグネ技術センター

著者紹介



森下真也 Shinya Morishita

生年：1959年。

所属：軽量化・環境材料研究室。

分野：水素利用技術, Ni-MH電池。

学会等：日本化学会, 電気化学会, 日本表面科学会会員。

1993年度東海化学工業会賞受賞。

1996年度日本表面科学会技術賞受賞。